Ueber

Piperonaldazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Leo Guttmann

aus Wien.

Heidelberg 1903.

Buchdruckerei Moriell (Inh.: H. Moriell).

Meinen theueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153506_0117

Theoretischer Theil.

Die organischen Stickstoffverbindungen haben seit lange ein grosses Interesse beansprucht, da seit der Entdeckung der Diazoverbindungen Ende der fünfziger Jahre durch Peter Griess[1]) die Möglichkeit gegeben schien, durch Verkettung von Stickstoffatomen complicierter gebaute chemische Verbindungen zu erhalten. Hierdurch wurde die Befähigung des Stickstoffs, Ketten zu bilden, nachgewiesen, doch ist dieselbe in viel geringerem Maasse wie beim Kohlenstoff vorhanden, und bot daher die Darstellung solcher Verbindungen grosse Schwierigkeiten.

Erst im Jahre 1875[2]) gelang es Emil Fischer das von Strecker und Römer 1871 entdeckte phenylhydrazinsulfonsaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umzuwandeln und daraus das freie, ungemein reaktionsfähige Phenylhydrazin selbst abzuscheiden. Es gelang ihm dann[3]) eine Reihe anderer Körper, z. B. Alkylhydrazine, darzustellen, denen allen das Diamid N_2H_4 als Stammsubstanz zu Grunde lag. Diese Stammsubstanz darzustellen gelang ihm nicht, und schien da-

[1]) Ann. 137, 39.
[2]) Ber. 8, 589.
[3]) Ann. 190, 69 ff.; 199, 281 ff.

durch eine Grenze gezogen zu sein, weitere Hydrazine zu erhalten.

Erst als Curtius[1]) 1887 durch Spaltung der Bisdiazoessigsäure mit Mineralsäuren die Hydrazinsalze dastellte, wurde es möglich, in das freie Diimid beliebige Radikale einzuführen, und auf Umwegen auch zu den primären Benzylhydrazinen zu gelangen.

Hydrazin reagiert bekanntlich mit Aldehyden in zweierlei Weise: Lässt man überschüssiges Hydrazinhydrat bei Ausschluss von Feuchtigkeit z. B. auf Benzaldehyd einwirken, so entsteht das Benzalhydrazin.

$$C_6H_5CH\ O + N_2H_4 = C_6H.CH : N.NH_2 + H_2O.$$

Benzaldehyd — Benzalhydrazin.

Diese Verbindung geht jedoch beim geringsten Anstoss in symmetrisches Benzaldazin über, Hydrazin abspaltend.

$$2\,C_6H_5.CH : N.NH_2 = C_6H_5.CH : N.N : CH.C_6H_5 + N_2H_4.$$

Benzalhydrazin — Benzaldazin.

Benzaldazin entsteht immer direkt beim Zusammenschütteln von Hydrazinsalz-Lösung mit Benzaldehyd. Dies gilt auch für die meisten anderen Aldehyde:

$$2\,R.CH : O + N_2H_6SO_4 = R.CH : N.N : CHR + H_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Aldehyd — Aldazin.

Benzalhydrazin gelang es Curtius[2]) erst in neuester Zeit zu Benzylhydrazin zu reduzieren:

$$C_6H_5.CH : N.NH_2 + H_2 = C_6H_5CH_2NH.NH_2.$$

Benzalhydrazin — Benzylhydrazin.

---

[1]) B. 20, 1632.
[2]) B. 33, 2459.

Diese theoretisch sehr wichtige Reaktion, praktisch aber wegen der mangelhaften Ausbeuten wenig verwertbar, wurde durch eine ebenfalls von Curtius und seinen Schülern entdeckte, andere Darstellungsmethode ersetzt[1]).

Man geht nämlich von den Aldazinen aus. Diese lassen sich mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in zweierlei Weise reduzieren:

Zuerst entsteht ein unsymmetrisch reduziertes Aldazin, d. h. ein Hydrazon:

$$R.CH : N.N : CH.R + H_2 = R.CH_2.NH.N : CH.R.$$
Aldazin Hydrazon.

Durch weitergehende Reduktion entsteht ein symmetrisches sekundäres Hydrazin, das auch aus dem Hydrazon selbst durch Reduktion dargestellt werden kann.

$$R.CH : N.N : CH.R + 2\,H_2 = R.CH_2.NH.NH.CH_2.R.$$
Aldazin sym. sek. Hydrazin

$$R.CH_2.NH.N : CH.R + H_2 = R.CH_2.NH.NH.CH_2.R.$$
Hydrazon sym. sek. Hydrazin.

Behandelt man die Hydrazone mit verdünnten Mineralsäuren, so werden sie quantitativ in primäre Benzylhydrazine und Aldehyd gespalten. Treibt man den Aldehyd mit Wasserdampf über, so hinterbleibt das betreffende Hydrazinsalz:

$$R.CH_2.NH.N:CH.R. + H_2O + HCl = R.CH_2.NH.NH_2.HCl + R.CHO.$$
Hydrazon Hydrazin Aldehyd

So waren die Chlorhydrate des Benzylhydrazins, sowie verschiedener im Kern methylsubstituirter Derivate desselben dargestellt worden, als ich auf

[1]) J. f. pr. Chem. 39, 47; 58, 369; 62, 83.

Anregung von Herrn Geh. Rat Curtius die Untersuchung des Piperonaldazins in Angriff nahm, mit der Aufgabe zunächst das durch gelinde Reduktion zu erhaltende Piperonalhydrazon darzustellen, und aus letzterem Piperonylhydrazin zu erhalten.

Da das Piperonaldazin noch unbekannt war, musste dies erst dargestellt werden, wobei es gelang einige bemerkenswerte Derivate desselben zu erhalten.

Piperonaldazin, $C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2$, wie Benzaldazin dargestellt, zeigt sehr geringe Löslichkeit in Alkohol.

Die Löslichkeit der aromatischen Aldazine nimmt im allgemeinen mit der Zahl der eingeführten Alkylgruppen rasch ab. Während Benzaldazin, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$, in heissem Alkohol sehr leicht löslich ist, löst sich 1 Teil p.- Tolylazin, $CH_3.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CH_3$ erst in 20 Teilen siedenden Alkohol[1]), Metaxylobenzaldazin, $(CH_3)_2\ C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$ in 15 Teilen heissen Alkohol[2]), 2.4.5. Trimethylbenzaldazin, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:N.N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$ in 70 Teilen[3]), das von mir dargestellte Methylen 3.4. Dioxybenzaldazin (Piperonaldazin) löste sich aber erst in 330 Teilen heissen Alkohol.

Benzaldazin wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure glatt in Benzaldehyd und Hydrazinbichlorid gespalten; Metaxylobenzaldazin ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure löslich und nach Tagen noch unverändert mit Wasser daraus wieder ausfällbar[4]).

---

[1]) A. Propfe. Reduktion des p. Tolylazins. Diss. Heidelberg 1900, p. 19.

[2]) E. Haager. Reduktion des Metaxylobenzalazins. Diss. Heidelberg 1900 p. 23.

[3]) E. P. Harding. Reduktion des 2.4.5. Trimethylbenzaldazins. Diss. Heidelberg 1901, p. 24.

[4]) E. Haager, loc. cit. p. 23. und J. f. pr. Chem. 61, p. 112.

Viel beständiger noch ist Piperonaldazin gegen Säuren, das sich aus 30 % heisser Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren lässt.

In konzentrierten Säuren ist es mit dunkelgelber Farbe löslich. Die aus konzentrierter Salzsäure und 30% Schwefelsäure erhaltenen dunkelgelben Körper zeigten nach dem Trocknen nicht mehr den Schmelzpunkt des unveränderten Aldazins. Sie wurden zuerst für Wasseranlagerungsprodukte des Aldazins gehalten, wie solche von Gattermann und Horlacher[1]) und in neuerer Zeit von Biltz[2]) aus Aldehyden und Phenylhydrazin-p-Sulfosäure erhalten worden sind. Eine Stickstoffsbestimmung des aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisierten Piperonaldazins stimmte auch auf die Aufnahme von zwei Molekülen Wasser. Bei der näheren Untersuchung erwiesen sich die Verbindungen jedoch als Säuresalze des Aldazins, wovon das monochlorwasserstoffsaure Piperonaldazin $C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2.HCl$ eine beständige Verbindung ist, die ohne Zersetzung bei 98° getrocknet werden konnte. Das schwefelsaure Salz $C_7H_5O_2.CH:N\,N:CH.C_7H_5O_2.H_2SO_4$ verkohlt aber beim Trocknen bei 98°. Das salzsaure Salz dissociiert beim Kochen mit Wasser leicht in Aldazin und freie Salzsäure. Beim Uebergiessen mit kaltem Wasser ist es ziemlich beständig und wird erst nach langem Stehen damit zersetzt. Das schwefelsaure Salz dagegen wird von kaltem Wasser spontan in seine Componenten zerlegt und ist daher nicht so leicht rein darstellbar. Die Schmelzpunkte beider Salze liegen höher wie der des reinen Aldazins. Aus einer chloroformischen Lösung des Aldazins konnte durch Salzsäuregas auch das sehr unbeständige dichlorwasserstoffsaure Salz, $C_7H_5O_2.CH:$

[1]) Th. v. Horlacher. Synthese von Oxyaldehyden der Naphtalinreihe, Diss. Heidelberg 1899.

[2]) Biltz. B. 35, 2009 (1902).

N.N:CH.$C_7H_5O_2$. 2 HCl, als citronengelbes Pulver erhalten werden, sehr leicht Salzsäure verlierend und in das Monochlorhydrat übergehend.

Versuche die beim Benzaldazin [1]) so beständige, Tetrabrom-Verbindung des Piperonaldazins, $C_7H_5O_2$. CHBr.NBr.NBr.CHBr.$C_7H_5O_2$, zu erhalten, misslangen zuerst. Selbst wenn man Piperonaldazin in ganz trockener Chloroformlösung mit Brom versetzt, fällt stets ein Produkt aus, das gegen 12% zu wenig Brom enthält; auch Verwendung eines Ueberschusses an Brom führte nicht zum Ziele. Durch mehrmaliges Auskochen mit trockenem Chloroform wurde das Produkt bromärmer, sich in seiner Zusammensetzung der Dibromverbindung nähernd. Dieses Bromderivat geht in der That durch Behandeln mit kaltem Aceton, wie Tetrabrombenzaldazin in Benzaldazinbibromhydrat, spontan in das monobromwasserstoffsaure Piperonaldazin über, einen beständigen hellgelben Körper, höher schmelzend wie das Monochlorhydrat.

$C_6H_5.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_5 + 2CH_3COCH_3 = 2CH_3COCH_2Br$
Tetrabrombenzaldazin Aceton Monobromaceton

$+ C_6H_5CH : N.N : CH.C_6H_5 . 2\,HBr.$
Benzaldazindibromhydrat.

$C_7H_5O_2.CHBr.NBr.N:CH.C_7H_5O_2 + CH_3COCH_3 = CH_3COCH_2Br$
Dibrompiperonaldazin Aceton Monobromaceton

$+ C_7H_5O_2.CH : N.N : CH.C_7H_5O_2.HBr.$
Piperonaldazinmonobromhydrat.

Auch bei der Einwirkung von Brom auf Piperonaldazin in Tetrachlorkohlenstoff wurde keine reine Tetrabromverbindung erhalten. Doch gelang es durch Einwirkung von Brom auf durch Eis gut gekühltes

[1]) J. f. pr. Chem. **58**, 374 ff.

Piperonaldazin, ohne Lösungsmittel, das Tetrabromderivat darzustellen, und konnte der Ueberschuss an Brom durch Waschen mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden.

$$C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2 + 2Br_2 =$$
Piperonaldazin

$$C_7H_5O_2.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_7H_5O_2$$
Tetrabrompiperonaldazin.

Durch Uebergiessen mit reinem trocknem Aceton liess sich aus diesem Tetrabromid das dibromwasserstoffsaure Piperonaldazin darstellen.

$$C_7H_5O_2.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_7H_5O_2 + 2CH_3COCH_3 =$$
Tetrabrompiperonaldazin Aceton

$$2\,CH_3COCH_2Br + C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2.2HBr.$$
Monobromaceton Piperonaldazindibromhydrat.

Die Additionsfähigkeit der Aldazine ist sehr von der Natur der in den Kern getretenen Substituenten abhängig. Das Benzaldazin addiert leicht 4 Atome Brom, während die drei Nitrobenzaldazine nach Sprenger folgendes Verhalten zeigen[1]): Orthonitrobenzaldazin nimmt leicht 4 Atome Brom auf, Metanitrobenzaldazin liefert ein Gemisch der Tetra- und Dibrom-Verbindung und Paranitrobenzaldazin addiert kaum Brom mehr. Das Piperonaldazin gab in Lösung mit Brom behandelt ebenfalls nur ein Gemisch der Tetrabrom- und Dibromverbindung, was seinem Charakter als meta-para-Derivat entsprechen würde. Tetrabrompiperonaldazin bildet sich nur schwer; dasselbe ist bei den Dihalogenwasserstoffsalzen desselben der Fall.

[1]) Hermann Pauli, Ueber Orthochlorbenzylhydrazin. Diss. Heidelberg 1901, p. 18.

Die Darstellung des Piperonylpiperonalhydrazons, $C_7H_5O_2.CH_2.NH.N:CH.C_7H_5O_2$, durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung gab nach Ueberwindung anfänglicher Schwierigkeiten, gute Ausbeuten. Lässt man die Reduktion nicht zu weit gehen, so bildet sich das sym. Dipiperonylhydrazin, $C_7H_5O_2.CH_2.NH_2.NH_2\ CH_2.C_7H_5O_2$, dabei nur in geringer Menge. Die Anhäufung von Alkylgruppen im Kern der Aldazine scheint die Reduktion durch Wasserstoff sehr zu erschweren. So wird Benzaldazin leicht schon in der Kälte reduziert, p-Tolylazin am besten in nahezu siedender alkoholischer Lösung, Metaxylobenzaldazin und 2.4.5-Trimethylbenzaldazin müssen schon mehrere Stunden lang mit Natriumamalgam behandelt werden. Piperonaldazin muss noch länger und energischer reduziert werden, ehe es in das Hydrazon übergeht. Dieses Piperonylpiperonalhydrazon entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_5O_2\ CH:N.N:CH.C_7H_5O_2 + H_2 =$$

Piperonaldazin

$$C_7H_5O_2.CH_2.NH.N:CH.C_7H_5O_2.$$

Piperonylpiperonalhydrazon.

Es ist wie die analogen Benzylbenzalhydrazone ein äusserst unbeständiger Körper, sich unter Gelbfärbung zersetzend, selbst im Vakuumexsiccator nicht haltbar. Es ist in Alkohol leicht löslich, aus demselben umkrystallisierte Präparate wurden benutzt um die Derivate darzustellen.

Leitet man Salzsäure in die alkoholische Lösung des Hydrazons, so fällt ein Chlorhydrat aus, das in kaltem Alkohol schwer löslich ist und bei 216° nach dem Umkrystallisieren schmilzt. Diese Substanz stellt vielleicht das Chlorhydrat der Hydrazonbase dar.

Der Imidwasserstoff des Piperonylpiperonal-

hydrazons ist leicht ersetzbar. Die sehr beständige Acetylverbindung $C_7H_5O_2.CH_2\ N(C_2H_3O).N : CH.C_7H_5O_2$ u. die Monobenzoylverbindung $C_7H_5O_2.CH_2N(C_6H_5CO)\ N:CH.C_7H_5O_2$ konnten so leicht bereitet werden.

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.N:CH_2C_7H_5O_2 + (C_2H_3O)_2 - CH_3\ COOH +$
Piperonylpiperonalhydrazon Essigsäureanhydrid

$C_7H_5O_2.CH_2.N(C_2H_3O).N:CH.C_7H_5O_2.$
Acetylpiperonylpiperonalhydrazon.

$C_7H_5O_2.CH_2\ NH.N:CH.C_7H_5O_2 + C_6H_5CO.Cl = HCl +$
Piperonylpiperonalhydrazon Benzylchlorid

$C_7H_5O_2.CH_2.(C_6H_5CO).N:CH.C_7H_5O_2.$
Benzoylpiperonylpiperonalhydrazon.

Die Nitrosoverbindung von der Zusammensetzung $C_7H_5O_2.CH_2.N(NO).N:CH.C_7H_5O_2$ ist gleichfalls ein sehr beständiger, hellgelber Körper, der leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base entsteht:

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.N : CH.C_7H_5O_2 + NOOH =$
Piperonylpiperonalhydrazon

$C_7H_5O_2.CH_2.N.(NO).N:CH\ C^7H_5O_2 + H_2O$
Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon.

Die Konstitution dieses Nitrosamins wurde sicher festgestellt, indem durch Kondensation von Piperonal mit dem später zu beschreibenden Nitrosopiperonylhydrazin, $C_7H_5O_2\ CH_2.N.(NO).NH_2$, dasselbe Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon erhalten wurde.

$C_7H_5O_2.CH_2.N.(NO).NH_2 + O:CH.C_7H_5O_2 =$
Nitrosopiperonylhydrazin Piperonal

$C_7H_5O_2\ CH_2\ N\ (NO).N : CH.C_7H_5O_2.$
Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon

Sym. Dipiperonylhydrazinchlorhydrat, $C_7H_5O_2.$

$CH_2.NH.NH.CH_2.C^7H_5O_2.HCl$, wurde als Nebenprodukt nur in geringer Menge erhalten und bis jetzt nur nebenbei untersucht. Es bildet einen ganz schwach hellgelben Körper und ist in Wasser äusserst unlöslich, eine Eigenschaft, die es mit den Chlorhydraten des sym. Dimetaxylobenzylhydrazin[1]), des sym. 2.4.5 Trimethyldibenzylhydrazin[2]) und des p-Methyldibenzylhydrazin[3]) gemeinsam hat.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure war eine Dinitrosoverbindung zu erwarten:

$$C_8H_7O_2.NH.NH.C_8H_7O_2 + 2\,NOOH =$$
sym. Piperonylhydrazin.

$$C_8H_7O_2.N(NO.).N(NO).C_8H_7O_2 + 2\,H_2O,$$
sym. Dinitrosopiperonylhhdrazin.

Es wurde auch ein schönes, hellgelbes Produkt erhalten, das aber, aus Aceton umkrystallisiert, den F.P. 145° des Nitrosopiperonylpiperonalhydrazons und auch die Eigenschaften dieses Körpers zeigte. Die salpetrige Säure hatte daher zunächst zwei Wasserstoffatome einseitig wegoxydiert und dann das Nitrosoderivat des Piperonylpiperonalhydrazons gebildet:

$$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH.CH_2.C_7H_5O_2 + NOOH + O =$$
sym. Piperonylhydrazin

$$C_7H_5O_2\,CH_2\,N(NO).N:CH.C_7H_5O_2 + 2H_2O.$$
Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon

Diese spontane Oxydation von symmetrischen Diarylhydrazinen durch salpetrige Säure zu Hydrazonen oder vielmehr Bildung von Nitrosoderivaten derselben ist schon mehrfach beobachtet worden. So geben p-

[1]) Haager. loc. cit. p. 48.
[2]) Harding. loc. cit. p. 40.
[3]) Propfe. loc. cit. p. 30.

Methyldibenzylhydrazin[1]), Dimetaxylobenzylhydrazin[2]), Di-2. 4. 5.-Trimethylbenzylhydrazin[3]) und Di-m.-oxybenzylhydrazin[4]) bei der Behandlung mit salpetriger Säure unmittelbar die Nitrosoderivate der entsprechenden Hydrazone.

Durch verdünnte Salzsäure wird Piperonylpiperonalhydrazon beim Erhitzen glatt in Piperonal und Piperonylhydrazin zerlegt. Wegen der Schwerflüchtigkeit des Piperonals musste circa 10 Stunden Wasserdampf durchgeleitet werden:

$$C_7H_5O_2.CH_2.NH.N : CH.C_7H_5O_2 + HCl + H_2O =$$

Piperonylpiperonalhydrazon.

$$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH_2.HCl. + C_8H_6O_3$$

PiperonylhydrazinHCl Piperonal.

Aus der im Kolben zurückbleibenden, salzsauren Flüssigkeit wurde durch Eindengen im Vakuum salzsaures Piperonylhydrazin erhalten und durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Piperonylhydrazinmonochlorhydrat, $C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH_2.HCl$, ist ein beständiger weisser Körper. Das Dichlorhydrat ist äusserst zersetzlich und konnte nie rein erhalten werden. Das Pikrat, $C_7H_5O_2.CH_2.NH\,NH_2.C_6H_2.(NO_2)_3OH + C_2H_5OH$, krystallisiert mit einem Molekül Krystallalkohol, welch letzterer beim Trocknen fortgeht. Piperonylhydrazinpikrat $C_7H_5O_2$ $CH_2.NH.NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ ist dunkelgelb und beständig.

Durch Verreiben des salzsauren Piperonylhydrazins nach Wohl[5]), mit geglühtem, chlorfreiem

[1]) Propfe. loc. cit. p. 39.

[2]) Haager. loc. cit. p. 51.

[3]) Harding. loc. cit. p. 42.

[4]) G. Küppers. Ueber m- und c- Oxybenzaldazin. Diss. Heidelberg. 1901. p. 24.

[5]) B. 33, 2736.

Aetzkalk und Destillieren der Mischung im Vakuum konnte nur wenig des freien Piperonylhydrazins erhalten werden, indem die Hauptmenge verkohlte. Durch Einwirkung von festem Aetzkali auf das Chlorhydrat in Gegenwart von Wasser und Ausäthern, Abdestillieren des Aethers uud Destillieren im Vakuum ging das Piperonylhydrazin bei 192° (Bad 231°) unter 19 mm Druck wasserhell über und erstarrte zu einer strahligweissen Masse.

Durch Zusammenbringen von Lösungen von salzsaurem Piperonylhydrazin, und Natriumnitrit entstand das beständige Nitrosopiperonylhydrazin, $C_7H_5O_2.CH_2.N.(NO).NH_2$.

Der schöne weisse Körper lässt sich aus Wasser umkrystallisieren; sogar gegen verdünnte Säuren ist er in der Kälte beständig:

$$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH_2HCl + NaNO_2 =$$
Piperonylhydrazinchlorhydrat

$$C_7H_5O_2.CH_2.N(NO).NH_2 + NaCl + H_2O.$$
Nitrosopiperonylhydrazin.

Wird Nitrosopiperonylhydrazin mit 15%iger Schwefelsäure eine Stunde lang im Wasserbad erwärmt, so spaltet es Wasser ab und geht in das Piperonyldiazoimid (Piperonylazid) $C_7H_5O_2CH_2.N_3$ über:

$$C_7H_5O_2.CH_2.N.(NO).NH_2 = C_7H_5O_2.CH_2.N_3 + H_2O.$$
Nitrosopiperonylhydrazin Piperonylazid

Das entstandene Azid wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgesalzen, ausgeäthert und im Vakuum nach Abdampfen des Aethers fraktioniert. Es geht ohne Vorlauf als helle, ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit bei 142° und 15 mm über.

Beim Erhitzen verpufft das Azid. Der Stick-

stoffgehalt nach Dumas ergab erheblich zu niedere Resultate. Trotzdem dürfte seine Konstitution nach Analogie mit den von Curtius und seinen Schülern dargestellten, andern Benzylaziden[1]), nach seiner Bildung aus dem Nitrosopiperonylhydrazin und nach seinen Zersetzungsprodukten zu schliessen, als sicher gelten.

Die Zersetzung von Aziden haben Curtius und Darapsky an zwei Beispielen, dem Benzylazid[2]), und dem 4 Methylbenzylazid[3]), und Curtius und Mayer am Metaxylobenzylazid[4]) studiert und dabei merkwürdige Zersetzungserscheinungen beobachtet.

Während diese Azide gegen Alkalien ausserordentlich beständig sind, werden sie durch Säuren leicht verändert.

Durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden vier Reaktionen nebeneinander veranlasst.

Bei zwei dieser Reaktionen entweicht gasförmiger Stickstoff, indem der aus dem Azid zunächst entstehende Rest:

$$C_6H_5.CH_2.N_3 = C_6H_5CH.N\langle \quad + N_2.$$

sich in zweierlei Weise umlagert.

I. Es entsteht zunächst ein Aldim, welches durch die Gegenwart von Säuren und Wasser unter Ammoniakabspaltung in Benzaldehyd übergeht:

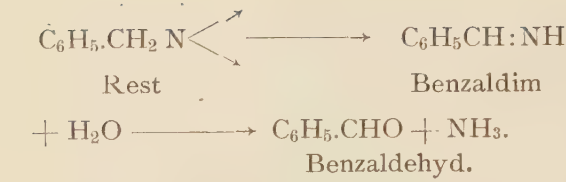
---

[1]) G. Sprenger. Ueber 4-Methylbenzylhydrazin. Diss. Heidelberg, 1901. p 34. F. Mayer. Ueber Metaxylobenzylhydrazin, Diss. Heidelberg, 1902. p. 42.

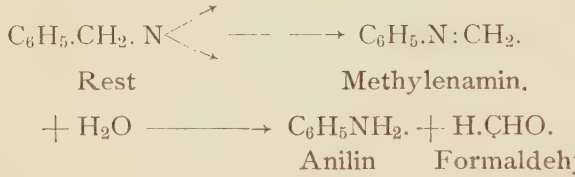
[2]) J. f. prakt. Chem. [2] **63** pp. 428. etc.

[3]) B. **35**, 3229. u ff. (1902).

[4]) F. Mayer loc. cit.



II. Oder es entsteht ein Methylenamin, welches unter gleichzeitiger Hydrolyse in Anilin und Formaldehyd gespalten wird:



III. Entsteht immer Benzylamin, dessen Entstehung durch folgende Gleichung erklärt wird:

$$C_6H_5.CH_2N_3 + H_2O = C_6H_5.CH_2.NH_2 + N_2O$$

Benzylazid — Benzylamin.

Doch ist bis jetzt Stickoxydul in keinem Fall nachgewiesen worden, und wäre die Bildung des Amins auf andere Weise nicht ausgeschlossen.

IV. Durch den Einfluss der Säure tritt normale Verseifung ein:

$$C_6H_5.CH_2.N_3 + H_2O = C_6H_5.CH_2OH + N_3H.$$

Benzylazid. Benzylalkohol Stickstoffwasserstoffsäure.

Von diesen Zersetzungsprodukten waren der Benzaldehyd, das Anilin und Benzylamin und die Stickstoffwasserstoffsäure leicht nachweisbar; der Benzylalkohol weniger leicht, da er mit Schwefelsäure, wie bekannt, leicht verharzt. Der Formaldehyd wird durch das lange Kochen mit Schwefelsäure zerstört, doch war sein Geruch, besonders anfangs, leicht wahrnehmbar.

Bei der Einwirkung von Säure auf Benzylazid entsteht Stickstoffwasserstoffsäure nur in minimaler Menge. Beim 4-Methylbenzylazid dagegen war die normale Verseifung beträchtlich, so dass erhebliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure auftraten; ebenso beim Metaxylobenzylazid. Ich fand, dass auch Piperonylazid unter Abspaltung einer reichlichen Menge von Stickstoffwasserstoffsäure durch Schwefelsäure zersetzt wird. Der entstandene Piperonylalkohol wurde durch die Schwefelsäure in grosse Mengen harziger Produkte verwandelt. Am Beginn der Zersetzung roch die Flüssigkeit deutlich nach Formaldehyd.

Die Hauptzersetzung fand aber nach folgenden Gleichungen statt:

$$C_7H_5O_2.CH_2.N_3 + H_2O = N_3H + C_7H_5O_2.CH_2.OH.$$

Piperonylazid Stickstoffwasserstoffsäure Piperonylalkohol.

$$C_7H_5O_2.CH_2N_3 + H_2O = N_2 + NH_3 + C_7H_5O_2.CHO.$$

Piperonal.

Ausserdem entstanden in geringen Mengen die dem Anilin und Benzylamin analogen Produkte, nämlich das Methylendioxyanilin $C_7H_5O_2.NH_2$ und Piperonylamin $C_7H_5O_2.CH_2.NH_2$. Es standen zu geringe Mengen an Substanz zur Verfügung, um beide Basen genauer charakterisieren zu können.

Wie Benzylazid, 4-Methylbenzylazid und Metaxylobenzylazid, ist auch Piperonylazid durch Alkalien nicht verseifbar. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit konzentriertem Alkali tritt keine Spur Stickstoffwasserstoffsäure auf.

Dass Piperonylazid als echtes Alkylazid aufzufassen ist, geht aber sicher aus seiner Bildung aus dem Nitrosopiperonylhydrazin hervor, da die Konstitution des letzteren sicher festgestellt wurde, indem es sich mit Piperonal zum selben Nitrosopiperonylpiperonal-

hydrazon kondensieren lässt, das aus Piperonylpiperonalhydrazon durch salpetrige Säure entsteht.

Es wurde des öfteren versucht, Benzoylderivate resp. Acetyl-Piperonylhydrazin darzustellen. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann wurde stets ein Gemisch von Mono- und Dibenzoylverbindung erhalten. Aus einer stark mit Wasser verdünnten, heissen, alkoholischen Lösung krystallisierte es gallertartig aus und zeigte stets unscharfen Schmelzpunkt Das Acetylderivat konnte überhaupt nicht krystallisiert erhalten werden.

Dagegen giebt Piperonylhydrazin, ebenso leicht wie Phenylhydrazin [1]), schön krystallisierende Harnstoffderivate. Durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von Piperonylhydrazinchlorhydrat mit Kaliumcyanat und mit Phenylsenföl entstehen dieselben nach folgenden Gleichungen:

$$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH_2.HCl + KOCN = KCl$$

Piperonylhydrazinchlorhydrat

$$+ C_7H_5O_2.CH_2\ NH.NH.CO.\ NH_2.$$

Piperonylsemicarbazid.

$$C_7H_5O_2.CH_2\ NH.NH_2.HCl + C_6H_5CNS$$

Piperonylhydrazinchlorhydrat Phenylsenföl.

$$= C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5. + HCl$$

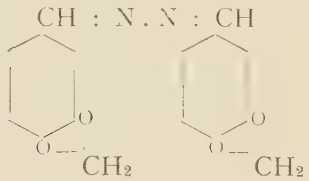
Piperonylthiophenylsemicarbazid.

[1]) E. Fischer. Ann. 190, 109.

Experimenteller Theil.

Piperonaldazin.

$C_7H_5O_2.CH : N\,N : CH.C_7H_5O_2.$



50 gr Piperonal werden in wenig Alkohol gelöst und zu einer heissen Lösung von 22 gr Hydrazinsulfat in 1 Ltr. Wasser allmälich zugegeben. Das Aldazin scheidet sich sofort in hellgelben Flocken ab. Unter öfterem Umschütteln wird die Lösung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, um alles Piperonal (F. P. 37°) in Reaktion zu bringen. Es werden dann noch 4 Ltr. kaltes Wasser zugegeben und nach dem Erkalten filtriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 49 gr, entsprechend der theoretischen Ausbeute.

Aus heissem 95% Alkohol erhält man feine hellgelbe Nadeln, die bei 201,5° schmelzen

0,2041 gr gaben, mit CuO verbrannt, 0,4869 gr CO_2 und 0,0750 gr H_2O.

0,0857 gr gaben, mit CuO verbrannt, 7,1 ccm N bei 14° und 741 mm entsprechend 0,00814 gr N.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_2$.		Gefunden:
C_{16}	192	64,82 %	65,05 % C.
H_{12}	12,12	4,09 „	4,12 „ H.
O_4	64	21,61 „	21,34 „ O.
N_2	28,08	9,48 „	9,49 „ N.
M	296,2	100,00 „	100,00 „

Piperonaldazin ist in etwa 330 Teilen heissem 95 % Alkohol löslich; unlöslich in kaltem, ebenso in Aether; ziemlich löslich in heissem, schwer in kaltem Benzol und Ligroin, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, verhältnismässig am leichtesten löslich in heissem Chloroform etwa in 30 Teilen.

Piperonaldazin ist in 30prozentiger Schwefelsäure oder in konzentrierter Salzsäure mit dunkelgelber Farbe löslich, beim Erkalten daraus in rotglänzenden Blättchen krystallisierend. Werden diese mit Wasser ausgewaschen, so werden sie hellgelb und zeigen den Schmelzpunkt des reinen Aldazins.

Salzsaures Piperonaldazin.

$C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2.HCl.$

Piperonaldazin löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure mit rotgelber Farbe und krystallisiert beim Erkalten in dunkelgelben Blättchen aus. Dieselben wurden scharf abgesaugt und mehrere Tage im Vakuumexsiccator gelassen, um die Salzsäure zu entfernen.

Das Produkt ist relativ beständig, indem es ohne Zersetzung bei 98° getrocknet werden kann. Durch Wasser und Alkohol wird es dagegen sofort unter Salzsäure-Abspaltung zersetzt und in das ursprüngliche Aldazin verwandelt.

F. P. des getrockneten Salzes = 207°.

0,2573 gr gaben mit CuO verbrannt, 19,1 ccm N. bei 19° und 752 mm, entsprechend 0,02172 gr N.

0,1450 gr gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,0617 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4N_2Cl$.		Gefunden:
N_2 28.08	8,44 %	8,44 % N.
Cl 35,45	10,66 „	10,52 „ Cl.

Piperonaldazindichlorhydrat

$C^7H_5O_2.CH:N.N:CH.C^7H_5O_2.2\,HCl.$

Piperonaldazin wurde in warmem Chloroform gelöst, und bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbt sich tiefgelb und lässt einen gelben Niederschlag fallen. Derselbe wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Man erhält so ein Salz, das annähernd zwei Moleküle Chlorwasserstoff enthält. F. P. = 213°.

0,1890 gr gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,1286 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2$		Gefunden:
Cl_2 70,90	19,21 %	16,82 %

Piperonaldazindichlorhydrat verliert leicht Salzsäure und geht in das beständigere Monochlorhydrat über. Mit Alkohol und Wasser behandelt, giebt es alle Salzsäure ab und geht in Piperonaldazin über.

Piperonaldazinsulfat.

$C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C^7H_5O_2.H_2SO_4.$

Ein Sulfat des Piperonaldazins von annähernd obiger Zusammensetzung wurde auf folgende Weise erhalten:

Piperonaldazin ist in heisser 30% Schwefelsäure leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten als feiner, tiefgelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und mit Aceton tüchtig ausgewaschen. Das auf diese Weise dargestellte Produkt enthält stets etwas zu viel Schwefelsäure. Mit viel Wasser zersetzt sich der Körper sofort, und geht in Piperonaldazin über. F. P. = 214°.

0,1041 gr gaben mit $BaCl_2$ gefällt, 0,0658 gr $BaSO_4$.
0,1826 gr gaben mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1145 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8N_2S$. Gefunden:
SO_4 96,06 24,37 % 26,61 % SO_4. 25,80 % SO_4.

Man kann das Salz auch erhalten, indem man Piperonaldazin mit 30prozentiger Schwefelsäure verreibt und stehen lässt. Das Produkt wurde abgesaugt und mit trocknem Aceton und Aether gewaschen. Es bildete ein gelbrotes Pulver, das bei 221° unter Zersetzung schmolz.

0,2483 gr gaben mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1421 gr $BaSO_4$.
Berechnet SO_4 = 24,37 %. Gefunden 23,55 % SO_4.

Piperonaldazintetrabromid.

$C_7H_5O_2.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_7H_5O_2$.

Wird Piperonaldazin in eiskaltem trocknem Chloroform gelöst und mit einem Ueberschuss der berechneten Menge trocknem Brom in Chloroform gelöst versetzt, so fällt nach einiger Zeit ein dunkelroter Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit trockenem Chloroform gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Gefunden wurden 40,12 %, 37,56 %, 43,72 %, 41,74 % Brom, während sich für das Tetrabromid 51,92 % Brom berechnet. Die

Schmelzpunkte dieser Produkte lagen gegen 185°. Ein 4—8facher Ueberschuss an Brom wurde in eisgekühltem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und die heisse Lösung von Piperonaldazin in Tetrachlorkohlenstoff langsam eingetropft. Ein dunkelroter Körper fällt aus. Derselbe wurde mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. Auch hier wurde stets zu wenig Brom gefunden, 39,50 %, 42,17 %, 39,28 %, 37,43 % Brom. Die Schmelzpunkte lagen wieder zwischen 185—186°. Die Reindarstellung gelingt aber wie folgt:

Festes Piperonaldazin wird gut in Eis gekühlt, und langsam trockenes Brom zugetropft. Die Masse wird mit einem Glasstab gut vermengt, und färbt sich rotbraun. Da eine bedeutende Wärmemenge frei wird, muss auf gute Kühlung geachtet werden, da das Brom sonst substituirend wirkt, was sich durch Bromwasserstoffentwicklung anzeigt. Bei guter Kühlung tritt kein Bromwasserstoff auf. Die Masse wird dann mit trocknem Tetrachlorkohlenstoff verrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen.

Das rote Pulver zeigte wieder denselben Schmelzpunkt von 185° unter Zersetzung.

0,1137 gr gaben, nach Carius, 0,1374 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4$. Gefunden:

$Br_4 = 319,84$, 51,92 %. 51,44 % Br.

Lässt man das Brom zu lange einwirken, oder tritt Bromwasserstoffentwicklung auf, so erhält man Produkte, die bei 182—183° schmelzen und 54,39 %, 56,16 % Brom enthielten. Versucht man die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, indem man das Piperonaldazin mit etwas Tetrachlorkohlenstoff überschichtet, in Eis kühlt und Brom zutropft, so werden orangefarbene Körper erhalten, die 47 — 49 % Brom

enthalten. Kühlt man dagegen nicht in Eis, so tritt leicht Bromwasserstoffentwicklung auf.

Das Piperonaltetrabromid zersetzt sich sofort mit Wasser oder Aceton, Bromwasserstoff abspaltend.

Piperonaldazindibromhydrat.

$C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2.\ 2\,HBr.$

Wird Tetrabrompiperonaldazin mit trockenem, durch die Bisulfitverbindung gereinigtem Aceton geschüttelt, so wird die Substanz hellgelb; der furchtbare, zu Thränen reizende Geruch des Monobromacetons tritt auf. Die Verbindung wurde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Sie bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver.

0,0874 gr gaben, nach Carius, 0,0695 gr AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$.	Gefunden:
$Br_2 = 159{,}92$ 35,05 %	33,75 % Br.

Durch Wasser wird die Verbindung in Piperonaldazin und Bromwasserstoff zersetzt.

Piperonaldazinmonobromhydrat.

$C_7H_5O_2.CH:N.N:CH.C_7H_5O_2.\ HBr.$

Wird eines der vorher beschriebenen, unvollständig bromirten Tetrabrompiperonaldazine mit gewöhnlichem Aceton geschüttelt, abgesaugt und getrocknet, so bildet sich gelbes, einfach bromwasserstoffsaures Piperonaldazin, vom F. P. = 216°.

0,2539 gr gaben mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1265 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N_2Br$.	Gefunden:
$Br = 79{,}96$, 21,19 %	21,20 % Br

Das Piperonaldazinmonobromhydrat ist ein krystallinisches gelbes Pulver und wird durch Wasser in Piperonaldazin und Bromwasserstoff zerlegt.

Piperonylhydrazinchlorhydrat.

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH_2.HCl.$

Nach verschiedenen Versuchen gab folgendes Verfahren gute Ausbeuten.

In ein Kilo Alkohol werden 50 gr Piperonaldazin und 4 — 500 gr 3 — 4% Natriumamalgam eingetragen, und das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis das Piperonaldazin eben vollständig in Lösung gegangen ist, was gegen 15 Stunden dauert. Sollte etwas ungelöst bleiben, so wird noch etwa 50 gr Natriumamalgam zugefügt und bis zur völligen Lösung des Aldazins erhitzt. Die hellgelbe, alkalischeLösung wird in 3 Liter Wasser gegossen, wobei sich Piperonylpiperonalhydrazon als weisser Niederschlag abscheidet, und über Nacht absitzen gelassen.

Das Piperonylpiperonalhydrazon wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, abgepresst und mit circa 1½ Liter Wasser in einem geräumigen Rundkolben, nach Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Lösung bleibt nahezu farblos. Die Destillation wird fortgesetzt, bis im Destillat mit Hydrazinsulfat-Lösung kein Piperonal mehr nachweisbar ist. Dies dauert gegen 12 Stunden, wobei 8 — 12 Liter Wasser übergehen. In sehr verdünnter Lösung tritt die Fällung des Aldazins mit Hydrazinsulfat oft erst nach 15 Minuten ein.

Die im Kolben bleibende Flüssigkeit, die über 1 Liter betragen muss, wird nach dem Erkalten von

etwaigem Aldazin und Harz filtriert. Wesentliche Harzbildung, die die Ausbeute sehr verschlechtert, tritt nur ein bei zu grosser Konzentration der Salzsäure, oder wenn das Piperonylhydrazon zu lange mit der Salzsäure gestanden hat, ehe es mit Wasserdampf behandelt wurde. Unter der ursprünglichen alkalischen Lösung ist das Piperonylpiperonalhydrazin haltbar.

Die salzsaure Lösung des Piperonylhydrazins wird im Vakuum bei 40 — 50° eingedampft. Es hinterbleibt ein weisser krystalliner Rückstand, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so feine weisse Nadeln, die abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, und im Exsiccator getrocknet werden. Der Körper wurde mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt von 173,5° konstant blieb.

Erhalten wurden bei der ersten Krystallisation 21 gr salzsaures Piperonylhydrazin, was einer Ausbeute von 63 % entspricht. In der alkoholischen Mutterlauge befinden sich noch weitere Mengen. Zur Gewinnung derselben wird die alkoholische Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand in viel heissem Wasser unter Zusatz verdünnter Salzsäure gelöst und erkalten gelassen. Von den ausgeschiedenen Harzen wird dann abfiltriert, die reine wässerige Lösung wieder im Vakuum eingedampft, und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so noch 5—6 gr reines salzsaures Salz. Die Ausbeute steigt daher auf 80 %.

Das überdestillierte Piperonal wurde mit Hydrazin-Sulfat wieder auf Aldazin verarbeitet.

Trotz mehrfachen Umkrystallisierens zeigten verschiedene Präparate einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt.

0,1171 gr gaben mit CuO bei vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0,2057 gr CO_2, und 0,0620 gr H_2O.

0,1520 gr gaben mit CuO bei vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0,2685 gr CO_2, und 0,0765 gr H_2O.

0,0849 gr gaben mit CuO verbrannt, 10,2 ccm N. bei 19° und 754 mm, entsprechend 0,01163 gr N.

0,1940 gr gaben mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1339 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2N_2Cl$			Gefunden:	
C_8	96,00	47,38 %	48,14 %,	48,18 % C.
H_{11}	11,11	5,48 „	5,92 „	5,63 „ H.
O_2	32,00	15,79 „		
N_2	28,08	13,86 „	13,70 „ N	
Cl	35,45	17,49 „	17,07 „ Cl	
M	202,64	100,00 „		

Piperonylhydrazinmonochlorhydrat ist ein in kleinen Nadeln krystallisierender, weisser Körper, an der Luft beständig wenn rein, sonst sich leicht gelbfärbend. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer, in Wasser schwer löslich, unlöslich in Benzol, Aether, Ligroin und Aceton. Es reduziert Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, rascher in der Hitze.

Das Monochlorhydrat wurde in der eben nötigen Menge warmen, absoluten Alkohol gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich und ein weisser körniger Niederschlag scheidet sich ab. Derselbe wurde scharf abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet.

Der F. P. = 189° lag höher als der des Monochlorhydrats, und das Salz enthält beträchtlich mehr Salzsäure.

0,1353 gr gaben mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1330 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_2Cl_2$, für $C_8H_{11}O_2N_2Cl$.
$Cl_2 = 70{,}90$, $29{,}65\,\%$, $Cl = 35{,}45$, $17{,}49\,\%$

Gefunden: 24,35 % Cl

Dieses Salz ist schwerer löslich in Alkohol wie das Monochlorhydrat. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war es beinahe vollständig in letzteres umgewandelt.

Piperonylhydrazin

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH_2$.

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 gr chlorfreien Calciumoxyds mit 10 gr salzsaurem Piperonylhydrazin im Vakuum, nach der Methode von Wohl[1]), wurden nur geringe Mengen teils öliger, teils erstarrender Tropfen erhalten, während die Hauptmenge stark verkohlte.

Besser erhält man es nach folgender Methode:

10 gr Piperonylhydrazinchlorhydrat wurden mit 150 ccm Aether übergossen, 12 gr festes Kaliumhydroxyd zugegeben, und nach Zusatz einiger Tropfen Wasser gut geschüttelt. Die Lösung wurde abgegossen, und der Rückstand mehrmals von neuem mit Aether behandelt. Die Aetherauszüge wurden 3 Tage lang über festem Kali getrocknet, verdampft, und im Vakuum fraktioniert.

Das Piperonylhydrazin ging bei 192° (Bad 231 bis 234°) und 19 mm Druck wasserhell über und erstarrte grösstenteils in der Vorlage zu einer weissen strahligen Masse von aminartigem Geruch. Unter dem Mikroskop sieht man feine, zu Garben vereinigte Nädelchen.

Ausbeute 4,1 gr = 50 % der Theorie.

[1]) B 33, 2736.

Die frisch destillierte Substanz wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst. Das ursprüngliche Chlorhydrat krystallisierte wieder aus.

Piperonylhydrazinpikrat.

$C_8H_7O_2.NH.NH_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH + C_2H_5OH.$

Aequivalente heisse wässerige Lösungen von salzsaurem Piperonylhydrazin und Pikrinsäure werden zusammengegeben. Beim Erkalten schieden sich gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt und aus 95 % Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne gelbe Nadeln von F. P. = 138,5°.

0,1608 gr gaben mit CuO verbrannt 22,3 ccm N. bei 14° und 744 mm entsprechend 0,02569 gr N.

0,1337 gr gaben mit CuO verbrannt, 18,3 ccm N. bei 14° und 754 mm entsprechend 0,02136 gr N

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_9N_5 + C_2H_5OH$. Gefunden:

$N_5 = 70,20$, 15,91 % 15,98, 15,98 %

Beim längeren Liegenlassen im Vakuumexsiccator wurde das Salz rotgelb, nahm an Gewicht ab, und gab höheren Stickstoffgehalt.

Ein frisch dargestelltes, hellgelbes Produkt vom F. P. = 138,5° wurde daher bei 98° getrocknet.

0,1202 gr gaben nach $3^1/_2$ Stunden bei 98° 0,0120 gr Gewichtsverlust.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_9N_5 + C_2H_5OH$. Gefunden:

$C_2H_5OH = 46,06$ 10,44 % 9,99 % C_2H_5OH.

0,0938 gr der getrockneten Substanz gaben mit CuO verbrannt 14,5 ccm N. bei 16° und 750 mm entsprechend 0,01668 gr N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_9N_5$.		Gefunden:
$N_5 = 70{,}20$	17,76 %	17,79 % N.

Alkoholfreies pikrinsaures Piperonylhydrazin schmilzt bei 140,5° — 141° unter Zersetzung.

Eine Probe wurde mit Wasserdampf destilliert und im Destillat der Alkohol als Jodoform nachgewiesen.

Pikrinsaures Piperonylhydrazin ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwerer, in kaltem Wasser ziemlich löslich, leicht löslich ist es in Benzol und Aceton, unlöslich in Aether und Ligroin. Beim Kochen mit Wasser tritt teilweise Zersetzung ein, indem sich ein dunkles Oel abscheidet, das jedoch zum grossen Teil noch aus unverändertem Pikrat besteht. Auf dem Platinspatel erhitzt, brennt der Körper ruhig ab.

Piperonylsemicarbazid.

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$.

Aequivalente Mengen von cyansaurem Kali und salzsaurem Piperonylhydrazin wurden in konzentrierter warmer wässeriger Lösung zusammengegeben. Sofort scheidet sich ein weisser dichter Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Erkalten vermehrt. Durch Umkrystallisieren aus 90% Alkohol erhält man schöne, schneeweisse Nädelchen vom F. P. 175°.

0,1215 gr gaben, mit CuO verbrannt, 21,6 ccm N, bei 17° und 746 mm, entsprechend 0,0246 gr N.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$.		Gefunden:
$N_3 = 42{,}12$.	20,13 %	20,25 % N.

Piperonylsemicarbazid ist schwer löslich in Benzol, Aether, Ligroin, leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Piperonylthiophenylsemicarbazid.

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

5 gr salzsaures Piperonylhydrazin wurden in 100 ccm warmen Alkohol gelöst und 2 gr Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol dazu gegeben. Hierauf wurde mit 3,5 gr Phenylsenföl, in 50 ccm Alkohol gelöst, versetzt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und vom Chlorkalium abfiltriert. Beim Erkalten schied sich ein weisser Niederschlag in reichlicher Menge aus. Derselbe wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel durch Wasser eine weitere Menge aus.

Erhalten wurden 7,8 gr Rohprodukt, was einer quantitativen Ausbeute entspricht.

Durch Umkrystallisieren aus 95 % Alkohol erhält man weisse Nädelchen vom F. P. 153,5°.

0,1118 gr gaben, mit CuO verbrannt, 13,5 ccm N, bei 13° und 744 mm, entsprechend 0,01562 gr N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3S$.	Gefunden:
$N_3 = 42,12$ 13,98 %	13,98 % N.

Piperonylthiophenylsemicarbazid ist leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Aether.

Versuch die Acetylverbindung des Piperonylhydrazins darzustellen.

3 gr Piperonylhydrazinchlorhydrat wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt, wobei vollkommene Lösung eintrat. Es wurde mehrmals mit Essigsäureanhydrid eingedampft, um die Salzsäure zu verjagen. Ein braungefärbter, teilweise erstarrter Syrup blieb zurück. Mit Wasser angerührt, erstarrte er nicht weiter. Aus heisser Benzollösung fiel er beim Erkalten oder durch Abdunsten, stets

ölig aus, aus Alkohol und Ligroin oder aus mit Ligroin versetztem Benzol erhält man auch nur Schmieren.

Versuche Benzoylverbindungen des Piperonylhydrazins darzustellen.

Eine wässerige Lösung von 5 gr salzsaurem Piperonylhydrazin wurde mit 7,5 Benzoylchlorid versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die Mischung wurde erwärmt und häufig geschüttelt. Ein Öl schied sich ab, das fest wurde. Die Masse wurde abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Erhalten 9,5 gr.

Der Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich dann in mikroskopischen weissen, verfilzten Nädelchen ab, die die Flüssigkeit gallertartig erfüllen. Der F. P. der einmal umkrystallisirten Substanz lag bei 191°.

0,1540 gr. gaben mit CuO verbrannt 11,4 ccm N bei 16° und 754 mm. entsprechend 0,01309 gr. N

Berechnet für die Monobenzoylverbindung:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O_3N_2$.	
$N_2 = 28,08 = 10,40\%$.	8,50% N.
Berechnet für die Dibenzoylverbindung.	
$C_{22}H_{18}O_4N_2$.	
$N_2 = 28,08 = 7,24\%$.	

Es lag also vielleicht ein Gemisch der Di- und Monobenzoylverbindungen vor.

Ein zweites Produkt wurde dreimal, wie oben angegeben, umkrystallisirt, sinterte bei 141°—42° und schmolz schon bei 153°.

0,2070 gr. gaben mit CuO verbrannt, 15,2 ccm N bei 19° und 756 mm, entsprechend 0,01739 gr. N.

Gefunden 8,40% N.

Bei einem andern Versuch wurde das salzsaure Piperonylhydrazin mit trockener Soda und Benzoylchlorid, letzteres in Benzol gelöst, zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der eingeengten Benzollösung schied sich kein fester Körper ab.

Auch aus der ätherischen Lösung der freien Base konnte durch Einwirkung von Benzoylchlorid keine Verbindung erhalten werden.

Nitrosopiperonylhydrazin.

$C^7H_5O_2 . CH_2 . N(NO) . NH_2$.

5 gr Piperonylhydrazinchlorhydrat werden in heisem Wasser gelöst, die Flüssigkeit etwas erkalten gelassen und mit einer Lösung von 2 gr Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt. Das Nitrosoderivat scheidet sich in weissen Nadeln ab. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Erhalten 2,5 gr. Die concentrirte Mutterlauge gab weitere 1,5 gr.

Das Nitrosopiperonylhydrazin wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete schöne feine lange Nadeln von F.P. 91°. Umkrystallisiren ändert den F.P. nicht.

Zwei verschiedene Präparate wurden analysirt, und eines nach nochmaligem Umkrystallisiren wieder analysirt. (3).

1) 0,1609 gr gaben mit CuO verbrannt 29,7 ccm N bei 18° und 745 mm entsprechend 0,03403 gr N.
2) 0,1231 gr gaben mit CuO verbrannt 22,8 ccm N bei 20° und 759 mm entsprechend 0,02606 gr N.

3) 0,0731 gr gaben mit CuO verbrannt 13,9 ccm N bei 19° und 747 mm entsprechend 0,01571 gr. N.

Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$.			Gefunden:
N_3	42,12	21,58%.	1) 21,15%, 2) 21,18%. 3) 21,63% N.

Aus heisser konzentrierter Lösung fällt Nitrosopiperonylhydrazin grösstenteils ölig aus, erstarrt aber nach dem Erkalten zu einem festen Klumpen.

Nitrosopiperonylhydrazin ist ein äusserst beständiger Körper. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; etwas löslich in heissem Ligroin, daraus in feinen Nadeln krystallisierend.

Piperonylazid.

$C_7H_5O_2.CH_2.N_3$.

10 gr Nitrosopiperonylhydrazin wurden in einem Rundkolben mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) übergossen und circa eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt. Das Azid scheidet sich als Oel ab und geht mit Wasserdämpfen farblos über. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel im Vakuum fraktioniert. Ohne Vorlauf geht das Piperonylazid bei 142° und 15 mm (141,5° und 14 mm) als schwach hellgelbes Oel über. Erhalten wurde etwas über 3 gr destilliertes Azid.

Es gelang nicht den Stickstoffgehalt zu bestimmen. Es wurde mit grösster Vorsicht im offenen Rohr verbrannt, gut vorgekühlte Kohlensäure überge-

leitet, das Azid in einer Glaskugel abgewogen und die Spitze derselben in feines Kupfer-Oxyd getaucht. Es ergab sich aber immer erheblich zu wenig Stickstoff. Da sich viel Kohle bildete, wurde die Kugel mit der Kohle nach der Verbrennung zerbrochen, mit Kupferoxyd verrieben und dann von neuem verbrannt, ohne mehr als Spuren Stickstoff zu bekommen.

Auch verschiedene frisch dargestellte Präparate, die alle gleich und konstant siedeten, ergaben zu niedrigen Stickstoffgehalt.

0,0798 gr gaben mit CuO verbrannt, 10,8 ccm N. bei 22° und 760 mm, entsprechend 0,01223 gr N.

0,1289 gr gaben mit CuO verbrannt, 20,0 ccm N. bei 22° und 760 mm, entsprechend 0,02266 gr N.

0,1004 gr gaben mit CuO verbrannt, 12,8 ccm N. bei 18° und 740 mm, entsprechend 0,01439 gr N.

0,1402 gr gaben mit CuO verbrannt, 18,6 ccm N. bei 23° und 742 mm, entsprechend 0,02046 gr N.

0,0808 gr gaben mit CuO verbrannt, 10,5 ccm N. bei 17° und 753 mm, entsprechend 0.01208 gr N.
Die Kohle davon gab mit CuO verbrannt, 0,5 ccm N. bei 17° und 753 mm, entsprechend 0,00058 gr N.
In Summa gaben 0,0808 gr mit CuO verbrannt, 11,0 ccm N. bei 17° und 753 mm, entsprechend 0,01266 gr N.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$.		Gefunden:
$N_3 = 42,12$	23,77 %	15,33 %, 17,52 %, 14,33 % N.
		14,60 „ 15,67 „ N.

Piperonylazid riecht aromatisch und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. An der Luft ist es unverändert haltbar.

Zersetzung des Piperonylazids mit Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von 50% Schwefelsäure tritt starke Verkohlung ein, und wurde nach einigen Versuchen gefunden, dass 30% Schwefelsäure am besten einwirkte.

Nachdem ein Vorversuch die Spaltung des Azids durch Schwefelsäure in Stickstoffwasserstoffsäure und Piperonal gezeigt hatte, wurde eine grössere Menge wie folgt behandelt:

6 gr Piperonylazid werden mit 65 ccm 30 % Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, bis die Gasentwicklung beendigt war, was 24 Stunden dauerte. Am Anfang der Reaktion trat deutlich der Geruch des Formaldehyds auf. Die entwickelten Gase passierten mit Wasser gefüllte Liebig'sche Kugeln. Deren Inhalt zeigte stark saure Reaktion und den heftigen, charakteristischen Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure, er gab auch durch Fällen mit Silbernitrat einen dicken weissen Niederschlag, von dem eine Probe beim Erhitzen mit heftigem Knall explodierte.

Die schwefelsaure Lösung des zersetzten Azids hatte eine rotbraune Farbe angenommen und hatten sich reichliche Mengen eines braunen Harzes ausgeschieden. Die Flüssigkeit roch deutlich nach Piperonal. Letzterer wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und das so abgeschiedene Piperonaldazin abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Erhalten 1,10 gr Piperonaldazin, entsprechend 22,0 % vom angewandten Azid.

Die saure Flüssigkeit im Kolben nach dem Behandeln mit Wasserdampf wurde durch Filtrieren vom Harz befreit und mit Natronlauge übersättigt- wobei etwas graugelbe Substanz ausfiel und Ammoniak,

geruch auftrat. Es wurde nun wieder Wasserdampf eingeleitet, und die übergehenden zu erwartenden Basen: Ammoniak, Methylendioxyanilin und Piperonylamin in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Nach dem Eindampfen verblieb 0,65 gr salzsaures Basengemisch. Zur Trennung von Chlorammonium wurde dies mit absolutem Alkohol extrahiert und die Auszüge zur Trockne gebracht.

Erhalten 0,31 gr Ammoniumchlorid, entsprechend 16,5 % des angewandten Azids und 0,34 gr eines Gemisches von salzsaurem Methylendioxyanilin und Piperonylamin.

Zur Trennung dieser letzteren beiden Basen wurde die Salzmasse in Wasser gelöst, und mit viel Natronlauge übersättigt. Hierbei fiel ein fester weisser Niederschlag aus. Die Lösung wurde ausgeäthert, wobei der Niederschlag zurückblieb. Letzterer wurde abfiltriert und mit Aether gewaschen. Er löste sich unter Aufbrausen in Salzsäure.

In den Aetherauszug wurde trockne Kohlensäure eingeleitet, wobei nicht die erwartete Ausscheidung von kohlensaurem Piperonylamin eintrat.

Der Aether wurde nun verdampft, wobei eine geringe Menge eines weissen festen Körpers hinterblieb. Der F. P. desselben lag ungefähr bei 52°. Methylendioxyanilin schmilzt bei 44 — 46° [1]).

Verhalten des Piperonylazids gegen Alkalien.

Bei dem Kochen mit konzentriertem Alkali, selbst im Ueberschuss, trat nicht die geringste Spur Stickstoffwasserstoffsäure auf, wie folgende Versuche zeigen:

[1]) B. 33, 3403.

1 gr Azid wurde mit einer Lösung von 1 gr reinem chlorfreiem Natron in 7 gr Wasser 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde in einem Destillationsapparat nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und in vorgelegte $\frac{N}{10}$ Natronlauge überdestilliert. Es war keine Spur Stickstoffwasserstoffsäure nachzuweisen, indem der Titer der Lösung unverändert blieb.

Zwei Tropfen Azid wurden eine halbe Stunde mit konzentrierter reiner chlorfreier Natronlauge gekocht. Die Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt; es entstand nicht die geringste Trübung von Stickstoffsilber. Eine Lösung von etwas Stickstoffnatrium in Wasser gab, ebenso behandelt, einen Niederschlag von Stickstoffsilber.

Piperonylpiperonalhydrazon.

$C^7H_5O_2.CH_2.NH.N:CH.C^7H_5O_2$.

Das bei der Reduktion des Piperonaldazins entstehende Hydrazon, ist ein in Wasser und verdünntem Alkali unlöslicher weisser Körper. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus 90% Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne flimmernde weisse Blättchen und Nadeln, die zu fächerähnlichen Büscheln vereinigt sind und bei 109° sintern, bei 116° unter Schäumen und Zersetzung schmelzen. Nochmaliges Umkrystallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht. Die Substanz färbt sich rasch unter Zersetzung gelb und wird selbst im Vakuumexsiccator nach einigen Stunden ganz klebrig[1]).

[1]) Vergl. Haager, loc. cit, p. 37.

0,1018gr gaben mit CuO verbrannt 0,2415gr CO_2 und 0,0490gr H_2O.

0,1869gr gaben mit CuO verbrannt 0,4312gr CO_2 und 0,0801 gr H_2O.

0,1976gr gaben mit CuO verbrannt 16,05 ccm N. bei 17° und 749mm entsprechend 0,01836gr N.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$.			Gefunden:	
C_{16}	192	64,39%	64,70%	62,92% C
H_{14}	14,14	4,74 „	5,38 „	4,79 „ H
O_4	64	21,46 „		
N_2	28,08	9,42 „	9,30 „ N	
M.	298,22	100,00%		

Piperonylpiperonalhydrazon ist in heissem verdünntem Alkohol leicht löslich, in kaltem schwerer. Es ist schwer löslich in Aether und Ligroin. Von wässrigen Säuren, selbst verdünnten, wird es allmählig zersetzt. In verdünnten Alkalien ist es unlöslich und kann unter einer alkalischen Lösung unzersetzt aufbewahrt werden. Mit Salzsäure in Alkohol entsteht ein Chlorhydrat, das noch nicht näher untersucht wurde.

Nitroso-Piperonylpiperonalhydrazon.

$C_7H_5O_2.CH_2.N(NO).N:CH.C_7H_5O_2$.

5gr aus 95% Alkohol frisch krystallisiertes Piperonylpiperonalhydrazon werden in 300 ccm heissem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit (1,25gr), in Wasser gelöst, versetzt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein teigiger, hellgelber Körper aus. Derselbe wird abgesaugt und mit

Wasser und Alkohol ausgewaschen. Erhalten 4,5 gr, was einer 80 prozentigen Ausbeute entspricht.

Die Substanz wurde aus Aceton umkrystallisiert. Der Körper ist schwer löslich in heissem absoluten Alkohol, unlöslich in kaltem, unlöslich in 90 prozentigem Alkohol, Aether und Ligroin, sehr leicht löslich in heissem Benzol, beim Erkalten in gelben Warzen sich abscheidend. Ebenso löst er sich leicht in Aceton. Daraus krystallisiert er in schönen, hellgelben Nadeln, welche bei 144,5° unter Zersetzung schmelzen.

Die Krystalle zeigen die Liebermann'sche Reaktion.

0,1243 gr gaben mit CuO verbrannt, 0,2676 gr CO_2 und 0,0417 gr H_2O.

0,1248 gr gaben mit CuO verbrannt, 0,2690 gr CO_2 und 0,0443 gr H_2O.

0,1168 gr gaben mit CuO verbrannt, 13,6 ccm N bei 18° und 746 mm entsprechend 0,01541 gr N.

0,1449 gr gaben mit CuO verbrannt, 16.1 ccm N bei 19° und 757 mm entsprechend 0,01844 gr N

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_5N_3$.			Gefunden:	
C_{16}	192	58,67 %	58,66 %	58,79 % C.
H_{13}	13,13	4,01 „	3,76 „	3,98 „ H.
O_5	80	24,45 „		
N_3	42,12	12,87 „	13,19 „	12,73 „ N.
M	327,25	100,00 %.		

1,0 gr Nitrosopiperonylhydrazin wurden in Wasser gelöst und 0,75 gr Piperonal, in Alkohol gelöst, zugegeben. Die Lösung bleibt auch beim Kochen unverändert, beim Erkalten nur Piperonal abscheidend. Auch Zusatz von Essigsäure ist ohne Wirkung. Ein Tropfen Natronlauge oder Schwefelsäure dagegen bewirkt sofortige Abscheidung von gelben Flocken.

Dieselben wurden abgesaugt, aus Aceton krystallisiert, und zeigten ebenfalls den F. P. von 145°.

0,1213 gr gaben mit CuO verbrannt, 0,2609 gr CO_2 und 0,0490 gr H_2O.

0,0804 gr gaben mit CuO verbrannt, 9,1 ccm N bei 18° und 745 mm entsprechend 0,01030 gr N.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_5N_3$.	Gefunden:
58,67% C.	58,66% C.
4,01 „ H.	4,52 „ H.
12,87 „ N.	12,81 „ N

Acetylpiperonylpiperonalhydrazon.

$C_7H_5O_2CH_2.N(C_2H_3O).N:CH.C_7H_5O_2$.

4 gr Piperonylpiperonalhydrazon wurden mit Essigsäureanhydrid übergossen, wobei sich unter Erwärmen ein hellgelber Körper abschied. Die Mischung wurde erwärmt, bis derselbe wieder in Lösung gegangen war und dann erkalten gelassen. Das hierbei ausgeschiedene hellgelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte F.P. 145,5°. Als er nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde, bildete er kleine flache weisse Tafeln, mit einem Stich ins Gelbe, die zu Gruppen vereinigt sind und schmolz bei 146°. Erhalten wurden 4 gr hellgelber Krystalle, gleich einer Ausbeute von 85%.

0,2307 gr gaben mit CuO verbrannt, 16,5 ccm N. bei 15° und 752 mm entsprechend 0,01912 gr N.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5N$.	Gefunden:
N_2 = 28,08 8,25%.	8,29% N.

Acetylpiperonylpiperonalhydrazon ist in Wasser

unlöslich, leicht löslich in Benzol, Aceton und heisser Essigsäure, unlöslich in Ligroin.

Benzoylpiperonylpiperonalhydrazon.

$C_7H_5O_2.CH_2N(C_6H_5CO).N: CH.C_7H_5O_2.$

3 gr Piperonylpiperonalhydrazon wurden in warmem Alkohol gelöst und 1,5 gr Benzoylchlorid zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich gelb. Auf Zusatz von Natronlauge entfärbt sie sich, und ein dichter weisser Niederschlag fiel aus. Auf Zusatz von Wasser vermehrt sich derselbe. Er wurde mit Wasser ausgewaschen und aus 95prozentigem Alkohol krystallisirt. Man erhält so äusserst feine weisse, zu Büscheln vereinigten Nadeln, von F. P. 124,5°. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wurde der F.P. zu 125° erhalten. Erhalten 3,5 gr, was einer Ausbeute von 90% entspricht.

0,2478 gr gaben mit CuO. verbrannt, 15,2 ccm N. bei 19° und 759 mm entsprechend 0,01745 gr N.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5N_2$		Gefunden:
N_2	28,08 6,98%.	7,04% N.

Benzoylpiperonylpiperonalhydrazon ist in heissem Alkohol, Benzol und Aceton leicht löslich, in kaltem schwerer, löslich in heissem, unlöslich in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Sym. Dipiperonylhydrazinchlorhydrat

$C_7H_5O_2.CH_2.NH.NH.CH_2.C_7H_5O_2.HCl.$

Werden 50 gr Piperonaldazin in der oben beschriebenen Weise reduzirt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Hydrazons eine stark verdünnte alko-

lische Mutterlauge. Dieselbe wurde sorgfältigst mit Salzsäure neutralisirt. Es fällt eine geringe Menge eines gelblichen Chlorhydrats nach längerem Stehen aus. Der geringste Ueberschuss von Säure oder Alkali verhindert die Fällung, doch soll die Flüssigkeit eben sauer reagiren.

0,5 gr Substanz wurde abfiltrirt. Mit den Mutterlaugen verschiedener Operationen wurde so verfahren, und der Körper gesammelt. Nach dem Trocknen bildete er ein gelbrotes Pulver. Zur Reinigung wurde er in heissem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schieden sich hellgelbliche Nadeln aus. Letztere wurden nochmals aus Wasser und dann zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Im ganzen erhielt ich so circa 2 gr eines schwachgelben, in Nadeln krystallisirenden Körpers vom F.P. = 210°. Einmal wurde auch ein Produkt erhalten, welches bei 214 schmolz.

Dieses Chlorhydrat färbt sich leicht in festem Zustande, wie in Lösung, nach einiger Zeit gelb. Das Salz konnte noch nicht ganz rein erhalten werden.

0,2368 gr gaben mit CuO verbrannt, 18,0 ccm N bei 18° und 757 mm entsprechend 0,02071 gr N.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4N_2Cl$. Gefunden:
N^2 = 28,08 8,34%. 8,74% N.

Bemerkenswerth ist die Unlöslichkeit dieses Chlorhydrates in kaltem Wasser. Von verdünnten heissen Säuren wird es leicht gelöst.

Beim Versetzen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat schied sich mit dem Chlorsilber ein Körper in schönen weissen Nadeln aus, der wahrscheinlich das salpetersaure Salz darstellt.

Nitrosoverbindung des sym. Dipiperonylhydrazins.

Salzsaures sym. Dipiperonylhydrazin wurde in Eisessig gelöst und mit Natriumnitritlösung versetzt. Das abgeschiedene Produkt wurde aus Aceton umkrystallisirt, und bildete feine hellgelbe Nadeln vom F.P. 145°.

0,0822 gr. gaben mit CuO verbrannt 9,2 ccm N bei 15° und 754 mm, entsprechend 0,01069 gr N.

0,1144 gr gaben mit CuO verbrannt 0,2451 gr CO_2, und 0,0411 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_5N_3$.			Gefunden:
C_{16}	192	58,67 %	58,43 % C.
H_{13}	13,13	4,01 „	4,02 „ H.
O_5	80	24,45 „	
N_3	42,12	12,87 „	13,00 „ N.
M	327,25	100,00 %	

Die Verbindung stimmte in Eigenschaften, Schmelzpunkt und Zusammensetzung vollkommen mit dem Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon überein. Die salpetrige Säure wirkte daher auf das Hydrazin gleichzeitig oxydirend.

Lebenslauf.

Ich, Leo Guttmann, Sohn des Ingenieur-Chemikers, Oscar Guttmann und seiner Frau Johanna, geborenen Grünberg, wurde in Wien am 1. Juni 1879 geboren. Ich bin Britischer Unterthan und confessionslos. Ich erhielt meine Schulbildung in einer Privatschule in Hampstead, London und absolvirte dieselbe im Sommer 1895. Im selben Jahre bestand ich die Matriculationsprüfung am Central Technical College, das einen Theil der Londoner Universität bildet. Ich studirte dort drei Jahre, und erhielt nach bestandenen Examina das Diplom als Civil- und Maschinen-Ingenieur ausgestellt.

Im Herbst 1898 wandte ich mich nach Heidelberg und setzte meine Studien hier bis Winter 1902/3 fort. Zwischendurch machte ich in Leipzig einen Curs in physikalischer Chemie im Ostwald'schen Laboratorium durch.

Meine akademischen Lehrer waren:

In London: Armstrong, Ayrton, Gilbert, Henrici, Kipping, Moody, Sharpe, Unwin.

In Heidelberg: Auwers, Bredig, Curtius, Gattermann, H. Goldschmidt, V. Goldschmidt, Jannasch, Klages, Königsberger,

Knövenagel, Krafft, Mohr, Precht, Quincke, Rosenbusch, Salamon, Stollé.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank. Besonders fühle ich mich Herrn Geh.-Rath Prof Dr. Th. Curtius, unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, für das mir bewiesene Wohlwollen und für die liebevolle Unterstützung bei Anfertigung dieser Arbeit zu tiefem Danke verpflichtet.